

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 03-093155

(43)Date of publication of application : 18.04.1991

(51)Int.Cl.

H01M 2/16

H01M 10/06

(21)Application number : 02-224532

(71)Applicant : GRACE GMBH

(22)Date of filing : 28.08.1990

(72)Inventor : BUENSCH HELLMUT DR
IHMELS KLAUS HEINRICH DR
THEUBERT FRANK OTTO DR

(30)Priority

Priority number : 89 3928468 Priority date : 29.08.1989 Priority country : DE

(54) LEAD-SULFURIC ACID STORAGE BATTERY, SEPARATOR FOR LEAD-SULFURIC ACID STORAGE BATTERY, AND METHOD FOR REDUCING PRODUCTION OF COLORED DEPOSIT IN LEAD-SULFURIC ACID STORAGE BATTERY

(57)Abstract:

PURPOSE: To reduce the production of a colored deposit in a lead-sulfuric acid storage battery by containing a specific processed oil as a plasticizer in a separator.

CONSTITUTION: In a lead-sulfuric acid storage battery having a polyolefin separator containing filler, the separator contains processed oil having a CA value of 6% or less, the sulfur content of 2000ppm or less, and a polar part of 1% or less as a plasticizer. As the processed oil used as the plasticizer, naphthenic oil or its relating materials are preferable. The amount of colored deposit, or dark and sticky deposit produced during the manufacture or use of the lead- acid battery can be reduced.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A) 平3-93155

⑬ Int.Cl.³

識別記号

片内整理番号

⑭ 公開 平成3年(1991)4月18日

H 01 M 2/16
10/06

P 6435-5H
Z 8939-5H

審査請求 未請求 請求項の数 21 (全6頁)

⑮ 発明の名称 鉛-硫酸蓄電池、鉛-硫酸蓄電池用隔離板、及び鉛-硫酸蓄電池内での着色析出物生成の減少法

⑯ 特 願 平2-224532

⑰ 出 願 平2(1990)8月28日

優先権主張 ⑱ 1989年8月29日 ⑲ 西ドイツ(DE) ⑳ P3928468.9

⑳ 発 明 者 ヘルムート・ビュンシ ドイツ連邦共和国2000ハンブルク65・ザゼラーミューレン
ユ ベーク 47エイ

㉑ 出 願 人 グレイス・ゲゼルシャフト・ミット・ベシュレンクテル・ハフツン
グ ドイツ連邦共和国デイ-2000ノルダーステット・エアレン
ガング 31

㉒ 代 理 人 弁理士 小田島 平吉
最終頁に続く

明 細 書

1. 発明の名称

鉛-硫酸蓄電池、鉛-硫酸蓄電池用隔離板、及び
鉛-硫酸蓄電池内での着色析出物生成の減少法。

2. 特許請求の範囲

1. 少なくとも1個の充填剤入りポリオレフィン製隔離板を有する鉛-硫酸蓄電池において、該隔離板が可塑剤として、C_A値が6%以下、硫酸含量が2,000 ppm以下、そして極性部が1.0%以下であるプロセスオイルを含んでいることを特徴とする鉛-硫酸蓄電池。

2. プロセスオイルのC_A値が5%以下、好ましくは3%以下、特に好ましくは2%以下であることを特徴とする特許請求の範囲第1項記載の蓄電池。

3. プロセスオイルの硫酸含量が1,000 ppm以下、好ましくは500 ppm以下、そして特に100 ppm以下であることを特徴とする特許請求の範囲第1項又は第2項記載の蓄電池。

4. プロセスオイルの極性部が0.7%以下、好

ましくは0.5%以下、特に0.3%以下であることを特徴とする特に請求の範囲第1項ないし第3項いずれか記載の蓄電池。

5. プロセスオイルがナフテン系石油、そして好ましくはナフテン系石油関連成分であることを特徴とする特許請求の範囲第1項ないし第4項いずれか記載の蓄電池。

6. プロセスオイルがパラフィン系石油であり、そのC_A値が0.1%以上、好ましくは0.5%以上、特に1%以上であることを特徴とする特許請求の範囲第1項ないし第4項いずれか記載の蓄電池。

7. プロセスオイル硫酸含量が100 ppmよりも大きいことを特徴とする特許請求の範囲第6項記載の蓄電池。

8. 隔離板が1ないし40重量%、好ましくは5ないし25重量%、特に10ないし15重量%のプロセスオイルを、可塑剤として含んでいることを特徴とする特許請求の範囲第1項ないし第7項いずれか記載の蓄電池。

9. 隔離板が1種又はそれ以上の通常の可塑剤

も含んでいることを特徴とする特許請求の範囲第1項ないし第8項いずれか記載の蓄電池。

10. 隔離板が充填剤入りポリエチレン、特に超高分子量ポリエチレンからなり、そして実質的に SiO_2 で充填されていることを特徴とする特許請求の範囲第1項ないし第9項いずれか記載の蓄電池。

11. 可塑剤として、 C_α 値が6%以下、硫黄含量が2000 ppm以下、そして極性部が1.0%以下であるプロセスオイルを含むことを特徴とする鉛-硫酸蓄電池用充填剤入りポリオレフィン製隔離板。

12. プロセスオイルが5%以下、好ましくは3%以下、そして特に2%以下の C_α 値を有することを特徴とする特許請求の範囲第11項記載の隔離板。

13. プロセスオイルの硫黄含量が、1,000 ppm以下、好ましくは500 ppm以下、そして特に100 ppmであることを特徴とする特許請求の範囲第11項又は第12項記載の隔離板。

14. プロセスオイルの極性部が0.7%以下、好

ましくは0.5%以下、そして特に0.3%以下であることを特徴とする特許請求の範囲第11項ないし第13項いずれか記載の隔離板。

20. 充填剤入りポリエチレン、特に超高分子量ポリエチレンからなり、そして実質的に SiO_2 及び可塑剤を充填したことを特徴とする特許請求の範囲第11項ないし第18項いずれか記載の隔離板。

21. 特許請求の範囲第11項ないし第20項記載の蓄電池隔離板を使用することを特徴とする、少なくとも1個の充填剤入りポリオレフィン製隔離板を有する鉛-硫酸蓄電池における着色析出物生成の減少法。

3. 発明の詳細な説明

本発明は鉛-硫酸蓄電池、鉛-硫酸蓄電池の隔離板、及び鉛-硫酸蓄電池内での着色析出物生成の減少法に関する。本発明を要約すれば、本発明によって、充填ポリオレフィン製隔離板を有する鉛蓄電池中に、その形成、又は操作中に生成する大量の着色、大抵の場合暗色の、そして時により粘着性の沈澱物を減少させることができる。その必要欠くべからざる特長は、隔離板が可塑剤として、

ましくは0.5%以下、そして特に0.3%以下であることを特徴とする特許請求の範囲第11項ないし第13項いずれか記載の隔離板。

15. プロセスオイルがナフテン系石油、そして好ましくはナフテン系石油関連物質からなることを特徴とする特許請求の範囲第11項ないし第14項いずれか記載の隔離板。

16. プロセスオイルがパラフィン系石油であり、そして0.1%以上の、好ましくは0.5%以上の、そして特に1%以上の C_α 値を有することを特徴とする特許請求の範囲第11項ないし第14項いずれか記載の隔離板。

17. プロセスオイルの硫黄含量が100 ppmよりも大きいことを特徴とする特許請求の範囲第16項記載の隔離板。

18. 1ないし40重量%、好ましくは5ないし25重量%、そして特に10ないし15重量%の可塑剤を含んでいることを特徴とする特許請求の範囲第11項ないし第17項いずれか記載の隔離板。

19. 更に1種又はそれ以上の可塑剤を含むこと

C_α 値が6%以下、硫黄含量が2,000 ppm以下、そして極性部が1%以下のプロセスオイルを含むことである。可塑剤として使用するのに好ましいプロセスオイルはナフテン系石油又はその関連物質である。

鉛-硫酸蓄電池（簡単に爾後硫酸蓄電池と呼ぶ）は、隔離板として充填ポリオレフィンを使用する場合がますます増加している。これら隔離板は微孔質であり、その組成そして製造法は先行技術から公知である（例えば、ドイツ国公告特許明細書(DE-PS)第1,267,423号、第1,298,712号、ドイツ国公告特許明細書(DE-AS)第1,496,123号、ドイツ国公開特許明細書(DE-OS)第35 45 615号、ドイツ国公告特許明細書(DE-PS)第35 40 718号、ドイツ国公告特許明細書(DE-PS)第36 17 318号、ドイツ国公開特許明細書(DE-OS)第30 04 659号、英国特許公告明細書(GB-A)第2,027,637号、米国特許明細書(US-PS)第4,024,323号、及び米国特許明細書(US-PS)第4,237,083号参照）。

充填ポリオレフィン製隔離板は、含浸セルロー

ス紙、PVC又はフェノール-ホルムアルデヒド樹脂を基材とした隔離板とは対照的に、数々の利点を有する。一方で、その性質が好都合な範囲の中にあって、鉛蓄電池の寿命及び性能を改善することができ、そして又一方で、蓄電池製造で有利である。充填剤入りポリオレフィン製隔離板は柔軟性が高く、鉛板を完全自動的に覆い、側端を最終密封し、その結果、鉛板を三つの側面を閉じた隔離板ポケット中に保護することができる。

しかし、鉛蓄電池中で充填剤入りポリオレフィン製隔離板を使用すると有害な場合がある。

印加電流、鉛板の構成成分、バッテリー酸の構成成分、及び充填剤入りポリオレフィン製隔離板の構成成分など、色々な要素の相互作用によって、鉛蓄電池中に様々な物質、又はそれら物質の混合物が生成し、それらの比重が低いためにバッテリー酸の表面に浮かび、多くは着色し、しばしば粘着性で凝集し、蓄電池酸と蓄電池構成部分との接触表面、例えばハウジング（容器）の表面に析出しやすくなる。充電過程で発生する気体は酸中を泡と

同は、バルブシステムは確実に作動して、鉛蓄電池中の液体レベルをある一定値に維持する。しかし、この種の鉛蓄電池には充填剤入りポリオレフィン製隔離板が入っているため、上記したように析出物が発生し、水添加システムが機能するのを不可能にする。その結果、水が加えられず、蓄電池中の酸レベルが低下する。

多くの鉛蓄電池は多孔質の材料でできた脱ガス用開口部を持っており、生成したガスが逃げるのを妨げず容易にし、又酸素-水素爆発が起こらないようにスパーク（火花）から離してある。この種の鉛蓄電池が上記したような充填剤入り隔離板を有していると、鉛蓄電池を使用した際、上記したように析出物が生成し、脱ガス開口部を塞ぎ、気体が透過しなくなることがある。

上記問題に関して、本発明の基本的な目的は、充填剤入りポリオレフィン製隔離板を有する鉛蓄電池中に、その製造及び使用中に生ずる、着色析出物、それは多くの場合暗色で、又時に粘着性である析出物の量を減少させることである。

なって上昇して表面で破裂、それに伴って酸と析出物が上昇、蓋、蓋の開口部、蓋の固定部に析出物が付着、場合により蓄電池容器（ハウジング）の外側まで析出物に覆われてしまう。

鉛蓄電池のハウジングは例えばポリプロピレン、メタクリレート樹脂、あるいはポリスチレン製であり、それ故透明であるか、又は全体に覆われている。鉛蓄電池を使用する際に生ずる着色析出物は、容器の内側に生ずるので、外側から見る事ができる。析出物それ自体は透明ではないので、鉛蓄電池中の酸レベル（表面高さ）が正確に判らなくなり、そのため酸レベルの定期的な点検及び補正が困難になる。蓄電池に添加する水の量が不十分だと、蓄電池酸の濃度が上昇する。同時に蓄電池中の酸レベルが低下してゆき、その結果鉛板が酸から飛び出して乾燥する。

例えば自動車用鉛蓄電池は、自動的に水が添加できるようにバルブシステムが装備されている。これら鉛蓄電池は定期的にバルブシステムを通して貯水タンクに接続される。適当に作動している

この目的を達成するために、隔離板が可塑剤として、 C_{A} 値が6%以下、硫黄含量が2,000 ppm以下、そして極性部が1.0%以下であるプロセスオイルを含んでいることを特徴とする少なくとも1個の充填剤入りポリオレフィン製隔離板を有する鉛-硫酸蓄電池が提案された。

更に本発明の主題は、可塑剤として、 C_{A} 値が6%以下、硫黄含量が2000 ppm以下、そして極性部が1.0%以下であるプロセスオイルを含むことを特徴とする鉛-硫酸蓄電池用充填剤入りポリオレフィン製隔離板である。

最後に本発明の主題は、可塑剤として、 C_{A} 値が6%以下、硫黄含量が2000 ppm以下、そして極性部が1.0%以下であるプロセスオイルを含む隔離板を蓄電池中で使用することを特徴とする、少なくとも1個の充填剤入りポリオレフィン製隔離板を有する鉛蓄電池中に生ずる、着色析出物、それは多くの場合暗色で、又時に粘着性である析出物の量の減少法である。

驚くべきことに、充填剤入りポリオレフィン用

可塑剤として、DIN(ドイツ国工業規格)51378による C_{Δ} 値が6%以下(硫黄補正無し)、DIN 51400により測定可能な全硫黄含量が2,000 ppm以下、そしてASTM(米国標準試験法)D 2007-5による極性部が【極性化合物の含量(重量%)】1.0%以下であるプロセスオイルを使用することにより、上記析出物が決定的に減少することが発見された。

本発明により効果のある鉱物油は、 $C_{\Delta} \leq 6\%$ 、全硫黄含量 $\leq 2,000$ ppm及び極性部 $\leq 1.0\%$ であることで区別される。これらの性質を有するプロセスオイルはナフテン系石油、その関連物、更にパラフィン系石油で、その粘度/密度定数によって分類される【Ullmans Encyclopaedie der technischen Chemie(ウルマンの工業化学百科辞典) Verlag Chemie社 1981年発行、第4版、20巻、616頁、参照)。粘度/密度定数0.820ないし0.849のナフテン系関連物が最も好ましい。一方パラフィン系石油はそれほど好ましくない。パラフィン系石油は C_{Δ} 値が0.1%以上、好ましくは0.5%以上、特

剤入りポリオレフィン製隔離板は主にポリエチレンを含み、該ポリエチレンは本発明では超高分子量(平均分子量が最低1,000,000)が好ましい。しかし、ポリプロピレン、ポリブテン、ポリスチレン、エチレン-プロピレン共重合体、エチレン-ヘキシレン共重合体、エチレン-ブテン共重合体、プロピレン-ブテン共重合体、エチレン-プロピレン-ブテン共重合体、及びエチレン又はプロピレンとエチレン性不飽和モノカルボン酸、例えばアクリル酸、メタアクリル酸、又はこれらの混合物も適している。始めに挙げた先行技術も又、充填剤に放れている。本発明の好ましい充填剤は SiO_2 である。

上記した主要成分とは別に、隔離板は更に通常の構成成分、例えばカーボンブラック、抗酸化剤、潤滑剤、その他の充填剤、例えばタルクその他を含むことができ、更に又、その他のポリマー類も少量あるいは大量含むことができる。

隔離板を形成する材料は通常の方法で注意深く混合し、加熱下に長尺材料(一般に箔として知ら

れる)に成型される。可塑剤は長尺材料から有機溶媒で抽出、希望の細孔度を得る。最後に隔離板材料を切断し、シート状の隔離板を得る。隔離板の表面は他の適当な方法で平らにするか、リブ状の補強部を付けるか、又は成型する。

本発明で効果的なプロセスオイルは5%以下、好ましくは3%以下、特に2%以下の C_{Δ} 値を有する。本発明で効果的なプロセスオイルは好ましくは1,000 ppm以下、より好ましくは500 ppm以下、そして特に100 ppm以下の硫黄含量を有する。本発明で効果的なプロセスオイルの極性部は好ましくは0.7%以下、より好ましくは0.5%そして特に0.3%以下である。

本発明の隔離板の可塑剤含量は、通常の範囲以内である。隔離板重量に対する可塑剤の量は、通常1ないし40重量%である。好ましい可塑剤含量は5ないし25重量%、特に10ないし15重量%である。本発明では高度に精製したプロセスオイルの他に、通常の可塑剤も又使用することができる(下欄参照)。

上記した先行技術に既に記載したように、充填

れる)に成型される。可塑剤は長尺材料から有機溶媒で抽出、希望の細孔度を得る。最後に隔離板材料を切断し、シート状の隔離板を得る。隔離板の表面は他の適当な方法で平らにするか、リブ状の補強部を付けるか、又は成型する。

本発明で使用するプロセスオイルは、出発混合物にプロセスオイルを添加し、そして得られた箔をプロセスオイルが一定量残留する様に抽出して隔離板に導入することができる。又別の方法として、本発明の可塑剤又は別の可塑剤を出発混合物中で使用し、同可塑剤を完全にか又は一部残して抽出し、そして蓄電池用隔離板の自由表面に、本発明に適した必要量のオイルを塗布することも可能である。塗布するために、隔離板は例えばプロセスオイル/溶媒溶液に浸漬し、そして溶媒を除去するか、又はプロセスオイルをそれ単独か、又は希釈剤と共に、隔離板にロールで塗るか、又はスプレーすることも出来る。

完全抽出そしてプロセスオイル/溶媒溶液への浸漬により再充填する方法を以下“再平衡法”と

呼ぶ。

先行技術で挙げられているその他の物質に加えて、多くの種類の異なる油状物が可塑剤として提案されている。しかし、それらは芳香族炭化水素部、硫黄含量、及び極性部について議論されていないか、又は提案された油状物が上に与えられた条件を満足していない。例えば芳香族系石油がドイツ国特許公告明細書(DE-OS)第30 04 659号に提案され、一方米国特許明細書(US-PS)第3 351 495号、及びドイツ国特許公開明細書(DE-AS)第1 496 123号で名前を付けられたShellflex 411はC₄が8%であり、米国特許明細書(US-PS)第4 024 323号で名前を付けられたShellflex 412の極性部は1.3%である。

本発明に適したプロセスオイルを可塑剤として使用することも又、充填剤入り隔離板を使用する際に生ずる、着色物質、多くの場合それは暗色であり、そして時により粘着性である析出物質に関連して以前に提案されたことは無い。このことは、黒色スカム、あるいは灰色ガムとして知られる、

の着色析出物の量を、最も多い析出を20点とし、そして最小の析出を1点として、数人で評価した。全ての評価点から平均を計算した。

実施例 1

充填剤入りポリエチレン製隔離板をヘキサンで一定重量になるまで抽出して、完全に油状物を除去した。次いで表 1 に掲げたプロセスオイルを、上述した方法で再平衡させた。それぞれ4個の隔離板ポケットを備えた上述の蓄電池に対して同じ電気的試験を行った。各蓄電池は開封し、上述したように評価した。結果も表 1 に記した。

実施例 2

恐らく米国特許明細書(US-PS)第4,024,323号によって製造した市販隔離板(表 2 で市販製品として示す)を、丁度実施例 1 と同様に表 2 に掲げたプロセスオイルで再平衡させた。これらの隔離板を実施例 1 と同様に電気的に試験し、析出物の量を評価した。比較のために、充填剤入りポリエチレン製隔離板を、Shellflex 411 (プロセスオイル 4) を使用して、押出そして抽出を行い残存

このような析出物質の形成が非常に深刻な問題であり、そしてプロセスオイルが隔離板中の可塑剤として広く使用されていることを考えると、非常に驚くべきことであり、そして本技術分野の熟達者達は、黒色スカム問題解決のために、可塑剤として使用するプロセスオイルの芳香族炭化水素含量、硫黄含量、極性部について何等考慮しようとしなかったことは明らかである。

本発明を実施例によって説明する。蓄電池の試験は可塑剤として使用したプロセスオイルの効率を評価して実施した。これらの試験で使用した蓄電池は、それぞれ5個のプラス板と4個のマイナス板からなる電池からなり、アンチモン含量2.5重量%、そして全容量は、36 Ah/cellであった。特に断らなければマイナス板は米国特許明細書(US-PS)第3 351 495号に従って製造した充填剤入りポリオレフィン(厚さ:1.0 mm)の隔離板ポケットで隔離されている。電解質は硫酸で、その量は400 ml/cellであった。

試験実施後、電池を開き、電池容器、蓋、栓へ

プロセスオイル含量を希望の値にした隔離板(表 2 にオリジナルと示してある)と、再平衡させた充填剤入りポリエチレンを平行して試験した。

表 1

プロセス オイル	オイルの種類	C _A (%)	硫黄含量 (ppm)	極性部分 (%)	隔離板 含油量(%)	析出物量
(1)	芳香族系	43	40,000	> 4.0	12.3	17
(2)	ナフテン系	11	800	0.3	13.2	14
(3)	パラフィン系	8	8,000	> 1.0	11.7	13
(4)	ナフテン関係	8	500	1.3	11.9	13
(5)	ナフテン関係	8	500	0.3	11.2	13
(6)	パラフィン系	2	2,300	0.9	12.5	11
(7)	パラフィン系	4	4,000	1.0	11.9	10
(8)	ナフテン関係	4	1,000	1.3	12.3	10
(9)	ナフテン関係	5	400	0.2	12.0	4
(10)	ナフテン関係	5	100	0.2	12.6	3
(11)	パラフィン系	3	1,000	0.1	11.8	3
(12)	パラフィン系	2	1,000	0.2	12.3	3

表 2

隔離板	プロセスオイル ¹⁾	プロセスオイル使用法	析出物量
(1)	市販製品	(4) 再平衡法	13
(2)	市販製品	(10) 再平衡法	3
(3)	充填剤入りPE ²⁾	(4) 再平衡法	12
(4)	充填剤入りPE ²⁾	(10) 再平衡法	2
(5)	充填剤入りPE ²⁾	(4) 初期添加	13

1) プロセスオイルのデータは、表1のそれぞれの番号について参照されたい。

2) 充填剤入りPE=充填剤入りポリエチレン

特許出願人 グレイス・デゼルシャフト・ミット・
ベシユレンクナル・ハフツング



代理人 弁理士 小田 島 平 吉

第1頁の続き

②発明者 クラウス・ハインリッ
ヒ・イーマルス
②発明者 フランク・オット・ト
イベルト

ドイツ連邦共和国2000ハンブルク60・メーアバインシュト
ラーセ 13
ドイツ連邦共和国2000ノルダーステット・ハインリッヒ・
レオニース・シュトラーセ 64